

#2

PCT/CN03/00924

证 明

| | |
|-------------------|-----|
| REC'D 17 DEC 2003 | |
| WIPO | PCT |

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 11 04

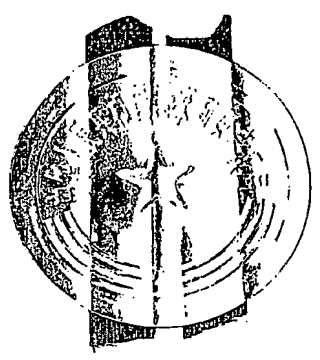
申 请 号： 02 1 45028.5

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 用于乙烯聚合的催化剂制备方法及其应用

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；上海化工研究院

发明人或设计人： 肖明威；余世炯；叶晓峰；柴子晓



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 荣 川

2003 年 11 月 26 日

权 利 要 求 书

1、一种用于乙烯聚合的催化剂的制备方法，其特征在于该催化剂的制备包括以下步骤：

(1) 镁粉在醚类溶剂中与卤代烷烃反应制得结构式为 $(RMgX)_p(MgX_2)_q$ 的镁化合物，结构式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基，X 为卤素，q 与 p 的摩尔比是 $q:p = (0\sim3):1$ ，所述镁粉与卤代烷烃的摩尔比为 $1:(1\sim5)$ ，然后浸渍到二氧化硅载体上，干燥，得到负载了镁化合物的二氧化硅，二氧化硅的用量是每克二氧化硅含有 $0.5\sim5.0\text{mmolMg}$ ，

(2) 将步骤(1)得到的负载了镁化合物的二氧化硅与卤代烷烃在烷烃类溶剂中反应，所述卤代烷烃结构式为 R^1X ， R^1 为含 3~12 个碳原子的烷基，X 为卤素，用量为镁化合物中 Mg 与卤代烷烃的摩尔比是 $1:(1\sim10)$ ，

(3) 将步骤(2)得到的产物与钛化合物和烷基铝化合物反应，得到催化剂主体组分，所述的钛化合物结构式为 $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$ ，其中 R^2 是含 3~4 个碳原子的烷基，m 是 0~4，用量为镁化合物中 Mg 与钛化合物中 Ti 的摩尔比是 $1:(0.15\sim2.5)$ ，所述的烷基铝化合物结构式为 $R^3_nAlCl_{3-n}$ 的物质，其中 R^3 是含 1~14 个碳原子的烷基，n 是 1~3，用量为镁化合物中 Mg 与烷基铝化合物中 Al 的摩尔比是 $1:(0.08\sim3)$ ，

(4) 催化剂主体组分和助催化剂组成本发明的乙烯聚合催化剂，所述助催化剂是有机铝化合物，所述组成比例为催化剂主体组分中 Ti 与助催化剂中 Al 的摩尔比是 $1:(30\sim300)$ 。

2、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述镁化合物中 q 与 p 的摩尔比是 $q:p = (0.05\sim1):1$ 。

3、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述镁化合物中 X 是氯。

4、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述醚类溶剂是脂肪烃醚、芳香烃醚或环醚，可以是二乙醚、二正丙醚、二正丁醚、二异丁醚、二苯醚、苯甲醚、四氢呋喃。

5、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述有机铝化合物是三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝。

6、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述卤代烷烃是氯代烷烃，可以是氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷。

7、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述钛化合物是四氯化钛、钛酸丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛中的一种或几种的混合物。

8、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述烷基铝化合物是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三(2-乙基)己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝。

9、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述烷烃类溶剂是链烷烃，可以是异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷。

10、如权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于所述步骤(1)中负载了镁化合物的二氧化硅也可以先与步骤(3)的钛化合物和烷基铝化合物反应，然后再与步骤(2)的卤代烷烃反应，各种化合物用量不变。

11、如权利要求 1 所述方法制备的催化剂的应用，其特征在于将该催化剂用于乙烯的聚合。

12、如权利要求 11 所述催化剂的应用，其特征在于所述催化剂主体组分悬浮于矿物油中形成淤浆，用于乙烯的聚合，所述催化剂主体组分在淤浆液中所占重量百分数是 20~30wt%。

说明书

用于乙烯聚合的催化剂制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及一种用于乙烯聚合的固体催化剂制备方法及其应用。

背景技术

冷凝态技术和超冷凝态技术的出现,使得气相法聚合工艺的生产效率分别提高了 50~100%和 60~300%,而传统的气相法催化剂的活性一般在 3000~5000gPE/gCat,已不能适应新工艺技术的要求,所以国内外各大公司纷纷研究更高活性的催化剂用于气相聚合。

提高金属镁与过渡金属的原子比,提高催化剂中过渡金属的含量是提高催化剂活性的有效方法。EP0771820 中介绍了一种载体型催化剂,它对传统的浸渍方法进行了改进。首先形成一含镁、钛及给电子体的浸渍液,该浸渍液与载体混合,然后蒸干溶剂,再用同样组成的浸渍液再次浸渍载体,然后蒸干溶剂。浸渍按实际需要可重复多次。反复浸渍可以确保氯化镁尽可能地均匀分布在载体孔内。因此获得高镁/钛比的同时,催化剂结块少,且活性高。但在催化剂制备过程中需浸渍多次(至少为 2 次),而且浸渍液的浓度和体积要根据载体孔容大小的变化严格控制,使催化剂制备十分复杂,且给电子体用量大大增加,不仅使生产成本提高,而且增大溶剂回收精制的负荷。

另外一种获得高镁/钛比从而获得高活性催化剂的方法是喷雾干燥法。在 USP 4293673 和 WO 01/05845 中均提到采用喷雾干燥制备催化剂的方法。喷雾干燥就是采用气相二氧化硅为载体与催化剂组分一起形成一凝胶状物料后,进行喷雾干燥。由于雾滴群表面积大,催化剂干燥时

间短，对催化剂粒子分散均匀，容易控制催化剂颗粒的形态，所以采用喷雾干燥对提高催化剂的活性有利。而且使用同样的浸渍液，采用喷雾干燥的方法可获得比传统浸渍法高一倍的镁/钛比，和高的钛含量，且不出出现结片。但喷雾干燥生产的催化剂颗粒必须收集在矿物油中，增加了催化剂生产的设备投资和操作难度。

中国专利 98110608.0 提出了一种气相法生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂的制备方法，该方法以镁粉为起始原料，先生成新生态卤化镁，然后在四氢呋喃存在下与四氯化钛、一氯二乙基铝反应形成一络合物，再将其负载到二氧化硅载体上，加热干燥形成固态催化剂主体组分。该催化剂制备过程简单，催化剂活性高，在实际生产中，通过提高催化剂中的钛含量也能较大地提高催化剂的活性，但随着催化剂钛含量的明显提高，氯化镁的用量也相应增大，使浸渍液粘度变大，过多的氯化镁沉积在载体表面，使催化剂结块明显，这样在工业生产中必然会降低催化剂产品得率，使生产成本上升。

发明内容

本发明的目的是提供一种用于乙烯聚合的高活性固体催化剂的制备方法，该方法先制备一种具有特殊结构的镁化合物，它易于同载体结合，并使催化剂不易产生结块，同时提高催化剂的载钛量，从而大幅度提高催化剂的聚合活性。

本发明的另一目的是提供该催化剂用于乙烯的聚合。

本发明是这样实现的。本发明的一种用于乙烯聚合的催化剂的制备方法包括以下步骤：

(1) 镁粉在醚类溶剂中与卤代烷烃反应制得结构式为 $(RMgX)_p(MgX_2)_q$ 的镁化合物，结构式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基，X 为卤素，q 与 p 的摩尔比是 $q:p=(0\sim3):1$ ，优选 $(0.05\sim1):1$ ，所述镁粉与卤

代烷烃的摩尔比为 1:(1~3), 优选 1:(1~2), 然后与二氧化硅载体反应后干燥, 得到负载了镁化合物的二氧化硅, 二氧化硅的用量是每克二氧化硅含有 0.5~5.0mmolMg,

(2) 将步骤 (1) 得到的负载了镁化合物的二氧化硅与卤代烷烃在烷烃类溶剂中反应, 所述卤代烷烃结构式为 R^1X , R^1 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, 用量为镁化合物中 Mg 与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~10), 优选 1:(1~8),

(3) 将步骤 (2) 得到的产物与钛化合物和烷基铝化合物反应, 得到催化剂主体组分, 所述的钛化合物结构式为 $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$, 其中 R^2 是含 3~4 个碳原子的烷基, m 是 0~4, 用量为镁化合物中 Mg 与钛化合物中 Ti 的摩尔比是 1:(0.15~2.5), 优选 1:(0.3~2), 所述的烷基铝化合物结构式为 $R^3_nAlCl_{3-n}$ 的物质, 其中 R^3 是含 1~14 个碳原子的烷基, n 是 1~3, 用量为镁化合物中 Mg 与烷基铝化合物中 Al 的摩尔比是 1:(0.08~3), 优选 1:(0.1~2),

(4) 催化剂主体组分和助催化剂组成本发明的乙烯聚合催化剂, 所述助催化剂是有机铝化合物, 所述组成比例为催化剂主体组分中 Ti 与助催化剂中 Al 的摩尔比是 1:(30~300)。

所述的二氧化硅在使用前要经过热处理和/或化学处理, 以除去载体的水分和表面上的一部分羟基。在 100~200℃ 下进行热处理, 可以除去二氧化硅所含的水分, 在 200℃ 以上焙烧可除去二氧化硅表面的羟基。温度越高表面的羟基含量越少, 但温度过高 (如 800℃) 会造成二氧化硅载体孔容缩小, 甚至载体颗粒的破裂和聚结。而采用化学方法除二氧化硅表面的羟基不仅可以提高催化剂的活性而且会改善载体粒子的形态。

如可以将二氧化硅放置在流化床中, 通入氮气, 持续升温到 600~700℃, 并保持 10 小时, 然后倒出备用。经过热处理的二氧化硅与烷烃类溶剂混合, 形成的淤浆再与二氧化硅重量的 0.2~8% 的烷基铝化合物接触反

应，最后加热蒸出烷烃类溶剂，即得到流动性极佳的二氧化硅载体。

本发明中所用的二氧化硅载体，其粒径范围为 10~250 μm ，优选 5~100 μm ；表面积至少为 3 m^2/g ，优选 3~300 m^2/g 。

本发明中的镁化合物，是通过镁粉在醚类溶剂中与卤代烷烃反应而制得的，卤代烷烃的用量是镁粉与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~3)，优选摩尔比是 1:(1~2)。反应温度升到 60~70 $^{\circ}\text{C}$ ，加入卤代烷烃，可以一次性加入也可以采用滴加方式，如果采用滴加的方式，滴加时间控制在 1~2 小时。加完后保持反应 2~8 小时，优选 3~6 小时。整个制备过程均保持在 20~80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行，优选 40~70 $^{\circ}\text{C}$ 。得到的镁化合物的结构式为 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$ ，其中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基，X 为卤素，优选氯，q:p 摩尔比是 (0~3):1，优选摩尔比为 (0.05~1):1。醚类溶剂可以是脂肪烃醚、芳香烃醚或环醚，如二乙醚、二正丙醚、二正丁醚、二异丁醚、二苯醚、苯甲醚、四氢呋喃，优选四氢呋喃。

本发明制备的镁化合物的特征是 q:p 摩尔比是 (0~3):1，优选摩尔比为 (0.05~1):1。这显示它不同于传统的格利雅试剂，它允许含有一定量的氯化镁。这不仅使其制备更方便，而且与同体积同浓度的 MgX_2 的醚类溶剂相比，其粘度更小，有利于在载体上进行负载。

将经过热处理和/或化学处理的二氧化硅载体与上述镁化合物进行反应，用量为每克二氧化硅含有 0.5~5.0 mmolMg ，反应后进行干燥，得到负载了镁化合物的二氧化硅。得到的产物中醚类溶剂的重量百分含量为 0~25%。

制备负载了镁化合物的二氧化硅的关键在于尽可能地将镁化合物负载到二氧化硅载体的孔内表面，而不要过多地沉降在载体外表面。众所周知，浸渍液在浓度相同的条件下，粘度越低就越容易负载。因此，多加溶剂能达到降低浸渍液粘度的目的，但浸渍液体积过大同样会造成镁化合物沉积到外表面，不能得到好的负载效果。本发明力争在浸渍液体

积尽量小的情况下使其粘度符合要求，得到较好的浸渍效果。如前所述，由于采用了本发明的镁化合物，有效地降低了浸渍液的粘度，在浸渍液的体积不大于二氧化硅载体总孔容 3 倍的情况下，浸渍液的粘度达到 10mPa·s。确保在一次浸渍的情况下达到良好的浸渍效果。

二氧化硅载体与镁化合物的醚溶液进行反应的温度为 0~80℃，优选为 10~65℃。可以将镁化合物的醚溶液加入到载体中，也可以将载体加入到搅拌下的镁化合物醚溶液中。加入后混合搅拌 0.5~12 小时，优选 1~10 小时；然后将醚类溶剂蒸出，蒸出温度为 60~85℃。得到负载了镁化合物的二氧化硅，其中醚类溶剂在负载了镁化合物的二氧化硅中的比例要控制在 0~25wt%，优选 5~20wt%。

本发明所述制备方法还包括，步骤（1）中负载了镁化合物的二氧化硅也可以先与钛化合物和烷基铝化合物作用，然后再与卤代烷烃反应，各组分种类用量不变。

卤代烷烃的作用是将负载二氧化硅孔内的镁化合物转换成活性卤化镁。本发明的优选制备方法是先将负载了镁化合物的二氧化硅与卤代烷烃反应，所得产物再与钛化合物和烷基铝化合物反应。

负载了镁化合物的二氧化硅与卤代烷烃的反应在烷烃类溶剂中进行，所述卤代烷烃用量为镁化合物中 Mg 与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~10)，优选 1:(1~8)，加入方式可以一次性加入，也可以采用滴加的方式进行，如采用滴加的方式，滴加时间可控制在 1~2 小时之间。优选为一次加入。加入后保持反应 0.5~10 小时，优选为 1~5 小时。整个反应保持在 10~80℃ 下进行，优选为 20~60℃。反应结束后可以进行干燥以得到固体产物，也可不干燥而继续进行下一步反应。干燥时温度控制在 60~85℃。

本发明催化剂制备方法所述的卤代烷烃在步骤（1）、步骤（2）中可以采用相同或不同的卤代烷烃，卤代烷烃中烷基是含 3~12 个碳原子的烷基，优选氯代烷烃。如氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊

烷。

与钛化合物和烷基铝化合物的反应同样在烷烃溶剂中进行，将上述产物先加入溶剂形成淤浆。含钛化合物和烷基铝化合物可以同时加入淤浆中，也可以依先后次序加入淤浆中。无论是以滴加方式还是以一次性加入的方式都在本发明保护范围之内。加入后边搅拌边反应，反应温度控制在 10~80℃，优选 20~60℃；反应时间控制在 0.5~10 小时，优选 1~5 小时。最后蒸出溶剂，得到催化剂主体组分。蒸出温度控制在 60~85℃。

上述烷烃类溶剂是链烷烃，如异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷。

本发明中的钛化合物的结构式为 $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$ ，其中 R^2 是含有 3~4 个碳原子的烷基， m 是 0~4，如四氯化钛、钛酸丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛中的一种或几种的混合物，优选四氯化钛。

本发明中的烷基铝化合物是结构式为 $R^3_nAlCl_{3-n}$ 的物质，其中 R^3 是含有 1~14 个碳原子的烷基， n 是 1~3，如三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三(2-乙基)己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝，优选一氯二乙基铝。

按上述制备方法得到的催化剂主体组分可以和活化剂按一定的比例分别加入聚合介质中进行催化剂主体组分的就地完全活化。也可以将催化剂主体组分在引入聚合介质之前用活化剂进行预活化。采用的活化剂为烷基铝化合物，如一氯二乙基铝、三乙基铝、三正己基铝、二氯一乙基铝中的一种或几种的混合物。活化剂用量通过催化剂主体组分中残余的醚类溶剂量来控制，一般加入量为醚类溶剂残余量的 60~70% (摩尔)。

催化剂主体组分和助催化剂组成本发明的乙烯聚合催化剂，所述助催化剂是有机铝化合物，催化剂组成比例为催化剂主体组分中 Ti 与助催化剂中 Al 的摩尔比是 1:(30~300)，优选 1:(50~250)。

1.2

)

本发明中的助催化剂是有机铝化合物，如三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝，优选三乙基铝。

催化剂遇到水、空气等容易失活，所以干粉状的催化剂主体组分一般都要密封保存，即使如此，也不适于长时间保存，所以将固体催化剂主体组分与矿物油混合，封存在油中，就解决了固体催化剂主体组分的保存问题。本发明中的催化剂主体组分可悬浮于烷烃类溶剂或矿物油中，由于烷烃类溶剂的存在对用于包装、食品类的树脂不利，不是优选的溶剂，所以优选将催化剂主体组分悬浮与矿物油中形成淤浆液，催化剂主体组分在淤浆液中所占重量百分数是 20~30wt%。催化剂主体组分在矿物油中形成的淤浆可直接用于乙烯聚合。

上述聚乙烯高效催化剂可用任何适合的方法进行聚合，包括悬浮液、溶液或气相中进行的聚合，优选气相法聚合，特别是在流化床反应器中进行的聚合。

可加入共聚单体来调节产物的密度。通常的共聚单体是含有 3~8 个碳原子的脂肪族 α -烯烃。适用的 α -烯烃有丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、庚烯-1 及辛烯-1。最好的 α -烯烃是丁烯-1 和己烯-1。加入共聚单体后，可制得密度由 0.920~0.958 克/毫升的聚乙烯产品。

为调节聚合物的熔融指数，可加入链转移剂进行调节。适用的链转移剂为氢气，或者是在催化剂中加入二乙基锌。通入的氢气分压在 10%~50%间调节可制得熔融指数 $MI_{2.16}$ 在 0~60 克/10 分钟的聚乙烯产品。

本发明用于乙烯聚合的高活性固体催化剂具有以下优点：

1、本发明的乙烯催化剂制备方法简便，操作容易，完全适用于工业生产和应用。

2、本发明的方法先制备一种具有特殊结构的镁化合物，由于其允许含有一定量的氯化镁，易于在载体上负载，不易产生结块。再结合较高的载钛量，从而大幅度提高催化剂的聚合活性。

3、本发明的乙烯催化剂活性高，在 85~90℃，2.0MPa 聚合压力下，聚合 3 小时，活性可达 15000~20000 克聚乙烯/克催化剂；催化剂初活性适中，放热平稳，容易操作，不易结块，共聚性能优良，氢调敏感。

本说明书实施例中催化剂主要组分的分析和聚乙烯产品主要性能测试采用下列方法进行：

Mg²⁺离子含量采用 EDTA（乙二胺四乙酸二钠）滴定法测定；

Cl⁻离子含量采用电位滴定法测定；

Ti 含量采用色谱法进行分析；

THF 残余量采用气相色谱分析固体产品在丙酮中萃取得到的萃取液；

堆密度测定按照 GB 1636-1979；

熔融指数测定按照 GB 3682-1983；

密度的测定按照 GB 1033-1986。

具体实施方式

下面通过对本发明的具体实施例的详细描述进一步说明本发明，但实施例并不意味着对本发明的限制。

实施例 1

1. 催化剂中二氧化硅载体的处理：

①将 14 克二氧化硅置于流化床中，氮气流化下持续升温到 600℃，并维持 10 小时，逐渐冷却至室温后备用。

②将经过热处理的二氧化硅加到 100 毫升含 0.9 毫升的三乙基铝的己烷溶液中，然后蒸出己烷，得到流动性极好的二氧化硅载体。

2. 催化剂主体组分的制备：

①在五口玻璃反应器中，加入 70 毫升四氢呋喃和 3.5299 克镁粉，升温至 60℃，将 19 毫升氯代正丁烷滴加到反应器中，滴加时间控制在 1 小

时, 滴加完毕后在 60℃下保持反应 3 小时, 得到结构式为 $(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ 的黑色溶液, 溶液中含有 Mg : 0.6238mmol/ml, Cl : 0.7743mmol/ml, $\text{Cl/Mg}=1.24$, $q/p=0.32$ 。

②在反应瓶中加入 18 毫升上步反应得到的黑色溶液, 再加入 12.5 克经过处理得到的二氧化硅载体, 混合搅拌 1.5 小时, 然后升温到 70℃, 边搅拌边蒸出四氢呋喃, 蒸出过程中取样分析固体组分, 当四氢呋喃残余量为 5%时停止蒸馏, 得到一固体组分。

③在上述固体组分中分别加入 50 毫升己烷, 6.8 毫升氯代正丁烷, 搅拌升温到 65℃并保持反应 0.5 小时, 然后加入 1.16 毫升四氯化钛和 1.32 毫升一氯二乙基铝, 加完后保持反应 3 小时, 在 70℃下蒸出己烷, 得到固体催化剂主体组分。

3. 聚合反应:

在直径为 100 毫米、高 1500 毫米的流化床中进行聚合反应。先在流化床反应器中加入经烘干的 100 克聚乙烯基料, 助催化剂三乙基铝 0.8 毫升, 以及上述经步骤 2 制备的催化剂主体组份 0.2 克, 反应时总压 2.0MPa, 聚合气体组成为: 乙烯 40%、 H_2 30%、丁烯 15%, 氮气 15%, 升温到 90℃, 反应 3 小时, 得到白色聚乙烯。聚合反应结果见表 1。

实施例 2

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 催化剂主体组分的制备:

①在五口玻璃反应器中, 加入 70 毫升四氢呋喃和 3.5097 克镁粉, 升温至 60℃, 将 18 毫升氯代正丁烷滴加到反应器中, 滴加时间控制在 1 小时, 滴加完毕后在 60℃下保持反应 3 小时, 得到结构式为 $(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ 的黑色溶液, 溶液中含有 Mg : 0.4436mmol/ml, Cl : 0.4924mmol/ml, $\text{Cl/Mg}=1.11$, $q/p=0.12$ 。

②在反应瓶中加入 11.6 克经过处理得到的二氧化硅载体，边搅拌边加入 22 毫升上步反应得到的黑色溶液，混合搅拌 1.5 小时，然后升温到 70℃，边搅拌边蒸出四氢呋喃，蒸出过程中取样分析固体组分，当四氢呋喃残余量为 6.5%时停止蒸馏，得到一固体组分。

③在上述固体组分中分别加入 50 毫升己烷，6 毫升氯代正丁烷，搅拌升温到 60℃并保持反应 0.5 小时，然后加入 1.1 毫升一氯二乙基铝和 0.88 毫升四氯化钛，加完后反应 3 小时。在 70℃下蒸出己烷，得到固体催化剂主体组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 3

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 催化剂主体组分的制备：

①在五口玻璃反应器中，加入 70 毫升四氢呋喃和 3.544 克镁粉，在 20℃下，将 1.02 毫升氯代正丁烷加入到反应器中，升温至 60℃，将 22 毫升氯代正丁烷滴加到反应器中，滴加时间控制在 1 小时，滴加完毕后在 60℃下保持反应 3 小时，得到黑色的溶液。溶液中含有 Mg: 0.4555mmol/ml, Cl: 0.6605mmol/ml, Cl/Mg=1.45, q/p=0.80。

②在反应瓶中加入 41 毫升上步反应得到的黑色溶液，再加入 13.3 克经过处理的二氧化硅载体，混合搅拌 2 小时，然后升温到 70℃，边搅拌边蒸出四氢呋喃，蒸出过程中取样分析固体组分，当四氢呋喃残余量为 5.8%时停止蒸馏，得到一固体组分。

③在上述固体组分中分别加入 70 毫升己烷，接着在 30 分钟内加完 11.7 毫升氯代正丁烷，搅拌升温到 60℃并保持反应 0.5 小时，然后加入 1.02 毫升四氯化钛和 1.1 毫升一氯二乙基铝，加完后保持反应 3 小时，在 70℃下蒸出己烷，得到固体催化剂主体组分。

3. 聚合反应同实施例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 4

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 催化剂主体组分的制备:

①在五口玻璃反应器中, 加入 70 毫升四氢呋喃和 3.607 克镁粉, 在 20℃下, 将 1 毫升氯代正丁烷加入到反应器中, 升温至 60℃, 将 24 毫升氯代正丁烷滴加到反应器中, 滴加时间控制在 1.5 小时, 滴加完毕后在 60℃下保持反应 3 小时, 得到黑色的溶液。溶液中含有 Mg: 0.4142mmol/ml, Cl: 0.5607mmol/ml, Cl/Mg=1.35, q/p=0.54。

②在反应瓶中加入 30 毫升上步反应得到的黑色溶液, 再加入 8.8 克经过处理得到的二氧化硅载体, 混合搅拌 1.5 小时, 然后升温到 70℃, 边搅拌边蒸出四氢呋喃, 蒸出过程中取样分析固体组分, 当四氢呋喃残余量为 6.6%时停止蒸馏, 得到一固体组分。

③在上述固体组分中分别加入 70 毫升己烷, 5.15 毫升氯代正丁烷, 搅拌升温到 60℃并保持反应 0.5 小时, 然后加入 0.71 毫升四氯化钛和 0.79 毫升一氯二乙基铝, 加完后保持反应 3 小时, 在 70℃下蒸出己烷, 得到固体催化剂主体组分。

3. 聚合反应同实施例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 5

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 催化剂主体组分的制备:

①在反应瓶中加入 35 毫升实施例 4 中催化剂主体组分制备过程中①步反应得到的黑色溶液, 再加入 10.8 克经过处理得到的二氧化硅载体, 混合搅拌 1.5 小时, 然后升温到 70℃, 边搅拌边蒸出四氢呋喃, 蒸出过

程中取样分析固体组分，当四氢呋喃残余量为 9.63%时停止蒸馏，得到一固体组分。

②在上述固体组分中分别加入 60 毫升己烷，搅拌升温到 50℃时加入 0.68 毫升四氯化钛和 0.73 毫升一氯二乙基铝，在此温度下保持反应 1 小时，然后加入 5.5 毫升氯代正丁烷，并保持反应 3.5 小时，然后在 70℃下蒸出己烷，得到固体催化剂主体组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 6

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 催化剂主体组分的制备：

①在五口玻璃反应器中，加入 70 毫升四氢呋喃和 3.008 克镁粉，在 20℃下，将 1 毫升氯代正丁烷加入到反应器中，升温至 60℃，将 20 毫升氯代正丁烷滴加到反应器中，滴加时间控制在 1.5 小时，滴加完毕后在 60℃下保持反应 3 小时，得到结构式为 $(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ 的黑色溶液，溶液中含有 Mg : 0.4857mmol/ml, Cl : 0.7286mmol/ml, $\text{Cl/Mg}=1.50$, $q/p=1$ 。

②在反应瓶中加入 10 克经过处理得到的二氧化硅载体，边搅拌边加入 29 毫升上步反应得到的黑色溶液，混合搅拌 2 小时，然后升温到 70℃，边搅拌边蒸出四氢呋喃，蒸出过程中取样分析固体组分，当四氢呋喃残余量为 7.8%时停止蒸馏，得到一固体组分。

③在上述固体组分中分别加入 50 毫升己烷，11 毫升氯代正丁烷，搅拌升温到 60℃并保持反应 1 小时，然后加入 0.85 毫升一氯二乙基铝和 0.61 毫升四氯化钛，加完后反应 3 小时。在 70℃下蒸出己烷，得到固体催化剂主体组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 7

本实施例催化剂的制备是采用中国专利 98110608 中实施例 1 描述的方法，其结果作为与实施例 1-6 的对比。

1. 在五口玻璃反应器中，加入 150 毫升己烷和 3.0024 克镁粉，在 20℃ 下，将 35 毫升氯代正丁烷加入到反应器中，升温至 40℃，维持反应 12 小时，得到黑色的固体悬浮液，再将己烷蒸干后与 100 毫升四氢呋喃混合。溶液中含有 Mg: 0.2656mmol/ml, Cl: 0.4726mmol/ml, Cl/Mg=1.78, q/p=3.5。

2. 在五口玻璃反应器中加入 80 毫升上步反应制备的黑色固体悬浮液，四氯化钛 1.6 毫升，一氯二乙基铝 2.1 毫升，边搅拌边将反应温度升到 70℃。

经过热处理和化学处理的硅胶 12.8 克加入到上述反应混合物中，蒸出四氢呋喃，四氢呋喃残余量控制在 12% 左右，得到催化剂主体组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 8

实施例 2 中的催化剂主体组分与 60 毫升的矿物油（BP 公司德国产的白色矿物油）进行混合，形成一淤浆状物质，再加入 1.3 毫升的一氯二乙基铝，在常温下混合搅拌 2 小时，形成的淤浆物可直接进行聚合。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合，压力 0.8MPa，温度 80℃，时间 4 小时，三乙基铝 1.4 毫升，催化剂加入量 0.3202 克（固体含量 0.0624g），得到白色聚乙烯 700 克，产品的堆密度 0.38 克/厘米³。

实施例 9

实施例 2 中的催化剂主体组分 0.0731 克在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合。反应条件同实施例 8 所述，得到白色聚乙烯 750 克，产品的

堆密度 0.37 克/厘米³。

实施例 10

采用按实施例 1 制得的催化剂主体组份，其他聚合反应条件和方法同实施例 1，改变聚合气体的组成进行实验，实验编号分别为 1、2、3、4、5，结果见表 2。

表 1

| 实施例 | $(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ q/p | 催化剂中钛含量 (Ti%) | 催化剂的效率 (gPE/gcat) | 堆密度 (g/cm ³) |
|-----|---|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1 | 0.32 | 2.54 | 19056 | 0.39 |
| 2 | 0.12 | 2.16 | 15888 | 0.40 |
| 3 | 0.80 | 1.61 | 14352 | 0.39 |
| 4 | 0.54 | 2.30 | 15072 | 0.34 |
| 5 | 0.54 | 2.26 | 15539 | 0.36 |
| 6 | 1.00 | 2.08 | 15081 | 0.33 |
| 7 | 3.50 | 1.92 | 6300 | 0.25 |

表 2

| 试 验 号 | 聚 合 条 件 | | | | | 聚 合 结 果 | | | |
|-------------|-------------|------------|--|---|---|---------------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| | 压力 (MPa) | 温度 (°C) | 原料气组成 | | | 聚合效率 (克聚乙烯/克催化剂) | 产 品 性 能 | | |
| | | | H ₂ /C ₂ H ₄ (mol/mol) | C ₄ H ₆ /C ₂ H ₄ (mol/mol) | C ₂ H ₄ 分压 (MPa) | | 密度 (g/cm ³) | 熔融指数 MI _{2.16} (g/10min) | 堆密度 (g/cm ³) |
| 1 | 2.0 | 90 | 0.13 | 0.35 | 0.80 | 18000 | 0.920 | 2.0 | 0.35 |
| 2 | 2.0 | 95 | 0.20 | 0.35 | 0.85 | 16000 | 0.921 | 4.5 | 0.33 |
| 3 | 2.0 | 105 | 0.12 | 0.02 | 1.30 | 15000 | 0.958 | 1.0 | 0.38 |
| 4 | 2.0 | 100 | 0.10 | 0.38 | 0.85 | 19000 | 0.918 | 1.0 | 0.36 |
| 5 | 2.0 | 90 | 0.40 | 0.35 | 0.85 | 10000 | 0.925 | 8.0 | 0.34 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.